Über

Paradiaminochinon.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt
der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Georges Betsch
von Ponte-Campovasto (Graubünden).

Basel.
Buchdruckerei G. Krebs, Fischmarkt 1.
1899.

74 38

Über

Paradiaminochinon.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt
der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Georges Betsch
von Ponte-Campovasto (Graubünden).

Basel.
Buchdruckerei G. Krebs.
1899.

Meinem lieben Grossvater in Dankbarkeit
gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium der Chemieschule in Genf ausgeführt. Herrn Dr. F. Kehrmann, auf dessen Anregung die Arbeit aufgenommen wurde, spreche ich hiemit meinen herzlichsten Dank aus für seine wertvollen Ratschläge und sein reges Interesse, welches er mir jederzeit bekundete.

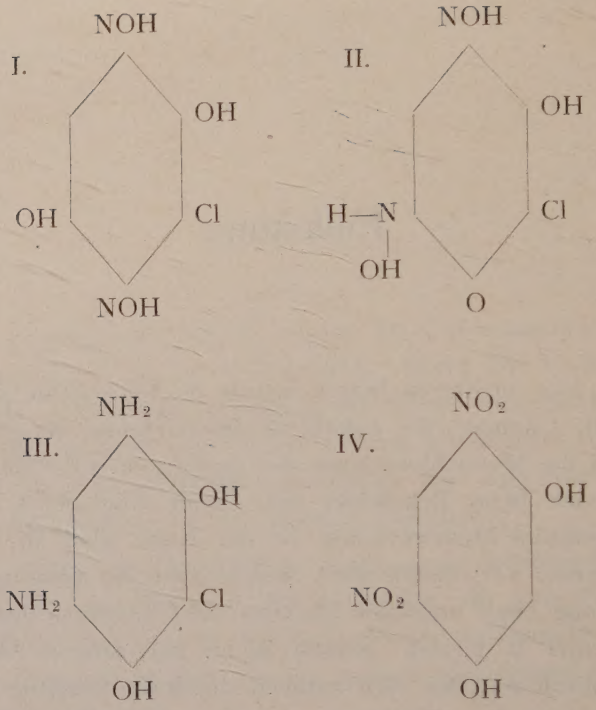
Möge an dieser Stelle auch mein hochverehrter Lehrer, Herr Professor Dr. C. Græbe, für sein Wohlwollen, das er mir während meines Aufenthaltes an der dortigen Anstalt bewies, meinen aufrichtigen Dank entgegennehmen.

Einleitung.

Vor mehreren Jahren wurde im Journal für praktische Chemie[1]) die auffallende Beobachtung mitgeteilt, dass das Monochlorderivat des symetrischen Paradioxychinons beim Behandeln mit einem Überschuss von salzsaurem Hydroxylamin in der Kälte glatt in eine Substanz verwandelt wird, welche zwar die Zusammensetzung eines normalen Dioxims des Chlordioxychinons (Formel I) besitzt, jedoch nicht mit diesem Oxim identisch ist. Wie sich nämlich durch das Studium verschiedener Umwandlungen desselben mit Sicherheit ergeben hat, muss ihm die Konstitutionsformel eines Chlorderivates des Oxyamidooxychinonoxims (Formel II) zugeschrieben werden. Die Substanz lieferte nämlich durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure eine Base, welche sich mit dem Chlorderivat des symetrischen Diaminoresorcins (Formel III) identifizieren liess. Das letztere war auf anderem Wege durch Chlorieren und Reduzieren des Typke'schen Dinitroresorcins (Formel IV) erhalten worden.

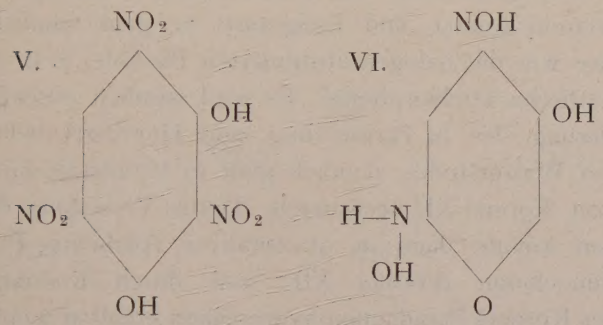
---

[1]) Kehrmann und Tierler, Journal für praktische Chemie (II) 41, 87.



Infolge dieser Beobachtungen erschien das Resultat der Beobachtungen von Nietzki und Schmid (Ber. 22, 1656) zweifelhaft, dass das Dioxychinon selbst durch Behandeln mit salzsaurem Hydroxylamin in ein normales Dioxim verwandelt wird, welches durch Reduktion und Oxydation successive in Paradiaminohydrochinon und ein mit dem Typke'schen Dinitroresorcin isomeres Oxydationsprodukt übergehen soll. In der That hat eine Wiederholung der Versuche erwähnter Chemiker die Identität des vermeintlichen Diaminohydrochinons mit dem bereits bekannten symetrischen

Diaminoresorcin ergeben, während Salpetersäure das sogenannte Dioxychinondioxim ziemlich glatt in Stiphninsäure (Formel V), d. h. in Trinitroresorcin umwandelt. Durch diese allerdings nur qualitativ durchgeführten Versuche war bereits so gut wie bewiesen, dass die Oximierung des Dioxychinons in gleicher Weise verläuft, wie diejenige seines Chlorderivates, dass also das Dioxychinondioxim in Wahrheit wohl als Oxamidooxychinonoxim (Formel VI) aufzufassen ist.

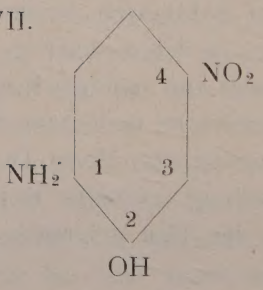


Da demnach das Paradiaminochinon und das zugehörige Hydrochinon noch unbekannt waren und anderseits die Darstellung dieser Substanzen, besonders diejenige des Diaminochinons, welches letztere als Stammsubstanz des Chloranilamids und analoger Körper aufzufassen ist, nicht ohne theoretische Bedeutung sein würde, so habe ich auf Anregung von Herrn Dr. F. Kehrmann Versuche zur Darstellung erwähnter Körper unternommen und es ist mir in der That gelungen, das vorgesteckte Ziel zu erreichen.

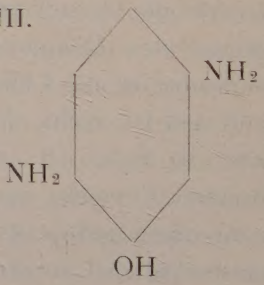
Ausgehend von Paranitranilin habe ich dieses durch Vermittlung seines Diazoperbromids zunächst in Para-

nitrodiazobenzolimid verwandelt; aus demselben habe ich dann nach dem Verfahren von Friedländer und Zeitlin mittelst conc. Schwefelsäure das 2-oxy-4nitroanilin (Formel VII) dargestellt. Durch dessen Reduktion erhielt ich Oxyparaphenylendiamin (Formel VIII), welches mittelst Essigsäureanhydrid zunächst in sein Triacetylderivat (Formel IX) und dann durch partielle Verseifung mit verdünnter Natronlauge in Diacetylderivat (Formel X) verwandelt wurde. Letzteres verhalt sich gegenüber der oxydierenden Wirkung von Natriumbichromat und Essigsäure in ganz ähnlicher Weise wie die halogensubstituierten Phenole, z. B. das symetrische Trichlorphenol. Es wird namlich unter Eliminierung des in Parastellung zum Hydroxyl befindlichen Wasserstoffes ziemlich glatt in Paradiacetaminochinon (Formel XI) verwandelt. Durch Verseifung desselben konnte dann in quantitativer Ausbeute Paradiaminochinon (Formel XII) und durch Reduktion dieses Körpers Paradiaminohydrochinon erhalten werden (Formel XIII).

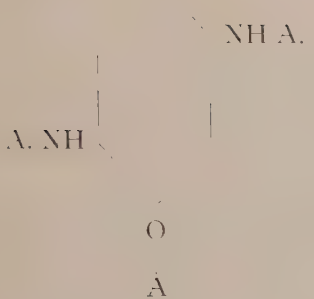
VII.



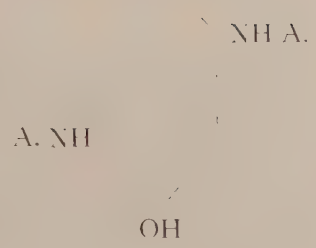
VIII.



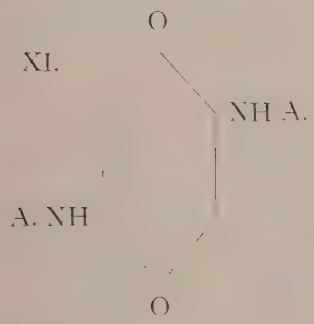
IX.



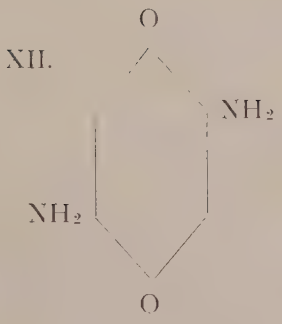
X.



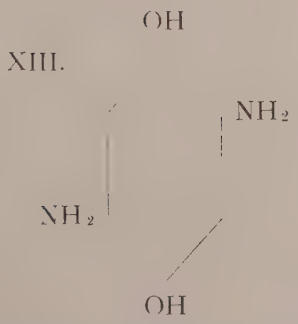
XI.



XII.



XIII.



A — $CO.CH_3$.

Wie ich erwartete, zeigten diese Körper in chemischer und physikalischer Beziehung zwar ziemlich weitgehende Ähnlichkeit mit dem isomeren Amidooxychinonimid und dessen Reduktionsprodukt, sind jedoch mit Sicherheit von den letzteren total verschieden, was ich durch eine eingehende direkte Vergleichung beider Körper erweisen konnte.

Im nachfolgenden experimentellen Teil beschreibe ich zunächst etwas eingehender die Darstellung des Ausgangsmaterials, bei welcher ich einige Erfahrungen in Bezug auf das Erlangen möglichst günstiger Ausbeute gemacht habe, und dann der Reihe nach die von mir erhaltenen neuen Substanzen.

Experimenteller Teil.

A. Darstellung des Ausgangsmaterials.

1. Paranitrodiazobenzolimid.

(B. 25_2. 3328.)

Da ich bei der Darstellung des Ausgangsmaterials zur Erlangung einer besseren Ausbeute von der angegebenen Methode etwas abgewichen bin, so ist es wohl am Platze, dieselbe näher zu beschreiben.

Paranitranilin wurde auf gewöhnliche Weise diazotiert und die Diazolösung klar abfiltriert. Zur Fällung des Diazoperbromids benutzte ich nicht eine Lösung der nur theoretischen Menge Brom in wässriger Bromnatriumlösung, da ich die Erfahrung machte, dass die Fällung unter diesen Umständen sehr unvollständig bleibt, sondern löste das Brom in zwei- bis dreifachem Überschuss und versetzte die Diazolösung so lange damit, bis kein Niederschlag mehr entstand; auf diese Weise war die Ausbeute bedeutend besser. Das abfiltrierte und mit Eiswasser gewaschene Perbromid wurde portionsweise in eiskaltes conc. Ammoniak unter beständigem Schütteln eingetragen; das orangegelbe Perbromid verwandelt sich dabei in eine gelbliche Sub-

stanz, welche vom Ammoniak durch Abfiltrieren getrennt wird. Dabei beobachtete ich, dass sich Klumpen bildeten, die im Inneren vom Ammoniak unangegriffen blieben; deshalb zerrieb ich, um die Umsetzung zu vervollständigen, das rohe Azoimid in einer Porzellanschale mit conc. Ammoniak; auf diese Weise gelang es, das Perbromid vollständig umzuwandeln.

2. 2-amino-5-nitrophenol.
(B. 27, 196.)

Wie Friedländer und Zeitlin schon angeben, geht die Umwandlung von Paranitrodiazobenzolimid in Aminonitrophenol wenig glatt vor sich; infolgedessen musste die Darstellung so gestaltet werden, dass auch hier so wenig Substanz als möglich verloren gehen konnte. Die Behandlung mit einem Gemisch von 2 Vol. H_2SO_4 + 1 Vol. H_2O verlangt ziemlich grosse Vorsicht; ich verteilte die Schwefelsäure in verschiedene Kolben und trug das Diazoimid in kleinen Portionen unter fortwährendem Schütteln und Erhitzen auf dem Wasserbade ein. Hiedurch wird bewirkt, dass die Umsetzung bei möglichst niedriger Temperatur vor sich geht, da bei ruhigem Stehen das Diazoimid zu einer auf der Schwefelsäure schwimmenden Oelschicht schmilzt, welche nur langsam und bei ziemlich hoher Temperatur von der Schwefelsäure angegriffen wird. Die Reaktion ist zu Ende, wenn sich kein Stickstoff mehr entwickelt und alles in Lösung gegangen ist. Um das Aminonitrophenol zu gewinnen, brachte ich die verschiedenen H_2SO_4-Lösungen in eine grosse Porzellanschale, verdünnte stark mit Wasser und neutralisierte mit Natriumcarbonat. Bei der Neutralisation fallen die Schmieren und mit

diesen, wenn man nicht genügend verdünnt hat, bereits etwas Aminonitrophenol aus. Ich trennte die ausgefallenen Substanzen durch Filtrieren; das Filtrat wird mit Aether zwei- bis dreimal, das Filter mit den Schmieren und ausgefallenem Phenol drei- bis viermal mit heissem Wasser ausgezogen.

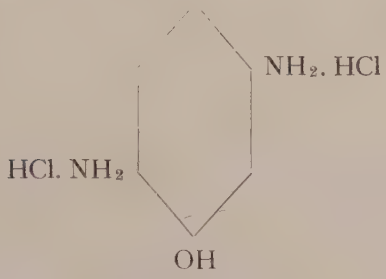
Den so entstandenen Lösungen des Phenols in Wasser wird dasselbe ebenfalls durch Aether entzogen. Die aetherischen Auszüge werden vereinigt, auf ein kleines Quantum abdestilliert und in eine Porzellanschale gegossen. Der Aether verdunstet und das Aminonitrophenol bleibt zurück.

B. Beschreibung der neuen Körper.

Oxyparaphenylendiamin.

Zur Reduktion des Aminonitrophenols wurde Zinnchlorür und Salzsäure benutzt. In eine gekühlte Lösung von Zinnchlorür in reiner conc. Salzsäure wird portionsweise das Phenol eingetragen; da dasselbe sich unter Erwärmen auflöst, ist es gut von Zeit zu Zeit abzukühlen, um Zersetzung zu verhüten. Das Reduktionsprodukt konnte aus der Lösung durch Abkühlen nicht gewonnen werden; daher leitete ich in die Lösung einen Strom Salzsäuregas bis dieselbe anfieng zu rauchen. Bereits hierbei scheiden sich aus der dunklen Flüssigkeit Krystalle des Zinndoppelsalzes aus, deren Menge bei längerem Stehen zunimmt. Sie wurden durch ein Tuchfilter abgesaugt; aus dem Filtrate krystallisierte der Rest des gebildeten Reduktionsproduktes durch weiteres Einleiten von Salzsäuregas aus. Das Zinndoppelsalz wird in Wasser gelöst und mit Schwefelwasserstoff entzinnt; der Niederschlag wird sodann abfiltriert und mehrmals mit Wasser gewaschen. Um Luftoxydation zu vermeiden dampfte ich das Filtrat in einem Kolben auf ein kleines Volumen ein, wobei die Lösung bei einer bestimmten Konzentration plötzlich zu einer aus weissen Nadeln bestehenden Krystallmasse erstarrt; dieselbe wird abgesaugt und mit verdünnter Salzsäure gewaschen. Aus dem Filtrat können nach erneuertem Eindampfen noch eine zweite und dritte Krystallisation erhalten werden. Um das gebildete Chlor-

hydrat des Oxy-p-phenylendiamins zu reinigen, wird dasselbe zweimal auf die gleiche Art aus heisser verdünnter Salzsäure umkrystallisiert; es bildet dann farblose Nadeln, die sich beim Aufbewahren an der Luft an der Oberfläche hellviolett färben; sie sind äusserst leicht löslich in Wasser, welche Lösung sich sehr rasch an der Luft auf Zusatz von ein paar Tropfen Ammoniak mit blauer Färbung oxydiert. Die Substanz wurde bei 110° getrocknet und analysiert.



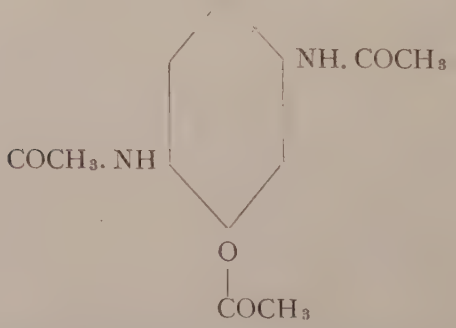
0,1212 gr Substanz gaben: 0,1630 gr CO_2
0,0568 „ H_2O
0,1120 „ „ „ 14,7 cm^3 N
bei 22° und 731 mm Druck.

Berechnet für $C_6H_{10}N_2OCl_2$:	Gefunden:
C = 36,54%	36,67%
H = 5,07%	5,20%
N = 14,21%	14,31%

Triacetylderivat.

Erwärmt man das Dichlorhydrat mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid, so entsteht ein Triacetylderivat; dasselbe wird auf folgende Weise erhalten. Auf ein Molekül angewandter Substanz braucht man zwei

Moleküle entwässertes Natriumacetat; beide werden getrennt fein zerpulvert und in einen trockenen Kolben gebracht. Dem Gemisch fügt man soviel Essigsäureanhydrid hinzu, bis beim Umschütteln ein dünnflüssiger Brei entsteht; die Reaktion beginnt gleich, indem sich die Masse erhitzt; dieselbe erstarrt schliesslich und wird erst beim Erhitzen bis zum Sieden wieder dünnflüssig, wobei sich alles unter Bildung von Triacetylderivat auflöst; beim Abkühlen und nach dem Verdünnen der Reaktionsmasse mit Wasser fällt das Triacetylderivat in Form von farblosen Blättchen aus; aus der abgesaugten Mutterlauge wird durch Neutralisation mit Natriumkarbonat der Rest des acetylierten Produktes gewonnen, welches nach längerem Stehen auskrystallisiert. Um analysenreine Substanz zu erhalten, krystallisierte ich das Rohprodukt aus heissem Wasser um; die entstandenen farblosen glanzenden Blättchen schmelzen bei 234° und wurden zur Analyse bei 110° getrocknet.

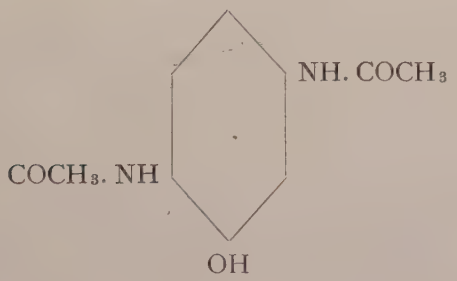


0,1084 gr Substanz gaben: 0,2298 gr CO_2
0,0548 „ H_2O
0,1002 „ „ „ 10,4 cm^3 N
bei 19° und 724 mm Druck.

Berechnet für $C_{12}H_{14}N_2O_4$:	Gefunden:
C = 57,60%	57,81%
H = 5,60%	5,61%
N = 11,20%	11,30%

Diacetylderivat.

Durch Behandeln des Triacetylderivates mit kalter verdünnter Natronlauge wird dasselbe partiell verseift, indem es sich darin löst. Auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure fällt das Diacetylderivat als schweres Krystallpulver aus, welches zur Reinigung aus heissem Wasser umkrystallisiert werden kann; es bilden sich hellbraune glänzende Blättchen, welche einen Schmelzpunkt von 265° zeigen; sie sind unlöslich in kaltem, löslich in kochendem Wasser, leicht löslich in Eisessig, Alkohol und kalter verdünnter Lauge. Sie wurden zur Analyse bei 110° getrocknet.



0,0964 gr Substanz gaben: 0,2043 gr CO_2
0,0508 „ H_2O
0,1036 „ „ „ 13,2 cm^3 N
bei 19° und 719 mm Druck.

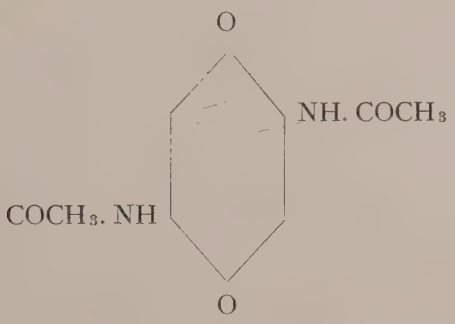
Berechnet für $C_{10}H_{12}N_2O_3$:	Gefunden:
C = 57,69 %	57,80 %
H = 5,77 %	5,85 %
N = 13,46 %	13,70 %

Paradiacetaminochinon.

Das Diacetylderivat wurde in genügend Essigsäure bis zur Lösung auf dem Wasserbade erhitzt; als Oxydationsmittel wandte ich zuerst Kaliumbichromatlösung an ($^2/_3$ Mol. auf 1 Mol. Substanz in H_2O), mit welcher ich nach dem Erkalten die essigsaure Lösung versetzte. Es entstand ein braungelber Niederschlag von Chinon, welcher sich durch Verdünnen mit Wasser etwas vermehrte. Dabei ergab sich, dass die Ausbeute nach dieser Methode nicht bedeutend war, einerseits infolge der verhältnismässig grossen Menge von Lösungsmittel, anderseits weil es schien, dass die wässrige Bichromatlösung auf die Bildung von Chinon schädlich wirkte. Auf folgende Weise gelangte ich zu einem besseren Resultate: 5 gr Diacetylderivat werden in wenig Eisessig suspendiert und zu einem dünnen Brei angerührt; als Oxydationsmittel nahm ich diesmal Natriumbichromat ($1\,^1/_2$fache theoretische Menge), welches ich nicht in Wasser, sondern in möglichst wenig Essigsäure löste; letztere Lösung fügte ich unter Eiskühlung langsam hinzu. Ich liess nun das Gemisch einige Stunden in Eis stehen, worauf ich mit Wasser fällte; es wurde jetzt das Chinon in grösserer Menge als hellgelbes Pulver ausgeschieden, welches abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurde. Zur Reinigung versuchte ich dasselbe aus verschiedenen Lösungsmitteln umzu-

krystallisieren; es ergab sich, dass es in Alkohol, Benzol und in kaltem Eisessig wenig löslich, in Wasser unlöslich war. In warmem Eisessig dagegen löste es sich leicht auf. Ich benutzte daher diese Eigenschaft, um durch Krystallisation ein für die Analyse genügend reines Präparat zu erhalten; dasselbe krystallisierte in langen braunen Nadeln aus, welche gegen 300° sich dunkel färbten und zum Teil ohne zu schmelzen, sublimierten. Das Chinon löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit braungelber Farbe; die Lösung nimmt auf Zusatz von Wasser infolge langsamer Verseifung eine dunklere, blutrote Farbe an.

Nach dem Trocknen bei 120° wurde es analysiert.

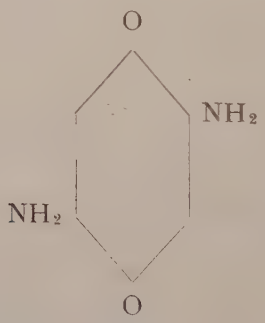


0,110 gr Substanz gaben: 0,2196 gr CO_2
0,045 „ H_2O
0,0902 „ „ „ 10,2 cm^3 N
bei 18° und 726 mm Druck.

Berechnet für $C_{10}H_{10}N_2O_4$:	Gefunden:
C = 54,05 %	53,95 %
H = 4,50 %	4,50 %
N = 12,61 %	12,50 %

Paradiaminochinon.

Das Diacetaminochinon wird in der Kälte mit möglichst wenig reiner Schwefelsäure und Wasser (3 Vol. H_2SO_4 + 1 Vol. H_2O) versetzt. Anfangs löst sich das Chinon, wie schon angegeben wurde, mit braungelber Farbe, welche Lösung infolge der Verseifung immer dunkler wird. Um die Reaktion zu vervollständigen, wird vorsichtig auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Flüssigkeit eine sich nicht mehr ändernde blutrote Farbe angenommen hat. Nach dem Abkühlen fällt man das Chinon mit Wasser aus, wobei es sich als violettschimmerndes krystallinisches Pulver fast quantitativ ausscheidet. Dieser Niederschlag ist ein Sulfat, welches durch mehrmaliges Waschen mit Wasser auf dem Filter dissociiert. Eine Schmelzpunktbestimmung ergab, dass es bei einer Temperatur von über 360° noch nicht schmolz. Es wurde bei 120° getrocknet und analysiert.



0,1006 gr Substanz gaben: 0,1932 gr CO_2
0,0404 „ H_2O
0,0880 „ „ „ 16,3 cm^3 N
bei 15° und 720 mm Druck.

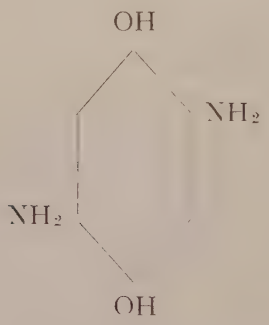
Berechnet für $C_6H_6N_2O_2$:	Gefunden:
C = 52,17%	52,30%
H = 4,34%	4,46%
N = 20,28%	20,55%

Paradiacetaminohydrochinon und Paradiaminohydrochinon.

Ein erster Versuch, das Paradiacetaminochinon mit schwefliger Säure zu reduzieren, führte nicht zum Ziel. Beim Versetzen einer alkoholischen Suspension des Chinons mit einigen Kubikcentimetern ziemlich konzentrierter schwefliger Säure war es mir weder in der Kälte noch in der Wärme möglich, das gesuchte Hydrochinon zu erhalten. Ein zweiter Versuch jedoch zeigte mir, dass die Reduktion mittelst Zinnchlorür und Salzsäure von Erfolg sein würde. Der in konzentrierter reiner Salzsäure gelösten theoretischen Menge Zinnchlorür fügte ich das gepulverte Chinon nebst etwas Alkohol portionsweise hinzu; das ganze erwarmte ich sodann auf dem Wasserbade bis alles in Lösung gegangen war. Nach dem Erkalten entstand eine Krystallisation von weissen Nadeln, die abgesaugt und mit Alkohol gewaschen wurden. Ich untersuchte nun, ob diese Krystalle das gesuchte Diaminohydrochinon seien; da sie in Wasser nicht löslich waren, durch Kochen mit Salzsäure verseift werden konnten und erst jetzt auf Zusatz von Alkali Diaminohydrochinon zu geben schienen, so konnte ich annehmen, dass diese Krystalle das gesuchte Diacetaminohydrochinon waren, während in der Mutterlauge dessen Verseifungsprodukt, das Diaminohydrochinon selbst vorhanden sein konnte.

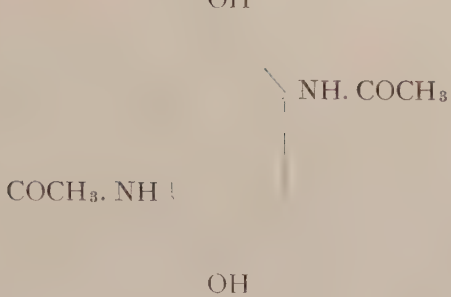
Letzteres erhielt ich in der That durch Eindampfen bis zur genügenden Konzentration als farblose Nadeln, welche zur Reinigung nach dem Absaugen und Waschen mit wenig verdünnter Salzsäure in ganz wenig Wasser gelöst und mittelst konzentrierter Salzsäure abgeschieden wurden. In kaltem Wasser löst sich das salzsaure Salz leicht und farblos auf; die Lösung wird jedoch an der Luft bald violett, wobei sich Krystalle des Chinons abscheiden.

Die Konstitution des Paradiaminohydrochinon würde also folgender Formel entsprechen:



Auf eine Analyse musste ich wegen Substanzmangel verzichten.

Das Paradiacetaminochinon, welches aus der Reduktionslösung zuerst auskrystallisierte, war in den meisten organischen Lösungsmitteln fast unlöslich, in verdünnten Laugen dagegen leicht löslich. Zwischen 285°—290° begann es zu sublimieren und verkohlte bei ca. 310°. Es wurde bei 110°—120° getrocknet und analysiert; eine Stickstoffbestimmung bestätigte die Formel:

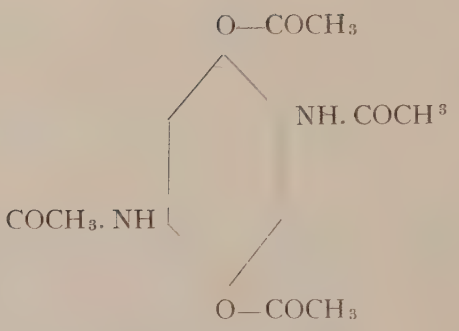


0,1700 gr Substanz gaben: 20,2 cm^3 N
bei 25° und 731 mm Druck.

Berechnet für $C_{10}H_{12}N_2O_4$:	Gefunden:
N = 12,50 %	12,59 %

Tetracetyldiaminohydrochinon.

Das fein gepulverte Diacetylderivat wird in einem trockenen Kolben mit der halb so grossen Menge entwässertem Natriumacetat zusammengebracht; man kocht das Gemisch mit Essigsäureanhydrid bis alles in Lösung gegangen ist, worauf besonders zu merken ist, da sonst als Zwischenprodukt ein in Essigsäureanhydrid schwerlösliches Produkt entsteht. Beim Verdünnen mit Wasser und nach dem Erkalten krystallisiert der Körper in weissen glänzenden Nadeln aus, welche bei 190° scharf schmelzen. Es wurde bei 120° getrocknet und analysiert.



0,1354 gr Substanz gaben: 0,2730 gr CO_2
0,0632 „ H_2O
0,1470 „ „ „ 12,2 cm^3 N
bei 25° und 730 mm Druck,

Berechnet für $C_{14}H_{16}N_2O_6$:	Gefunden:
C = 54,54%	54,99%
H = 5,19%	5,18%
N = 9,09%	8,86%

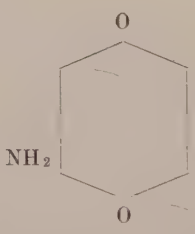
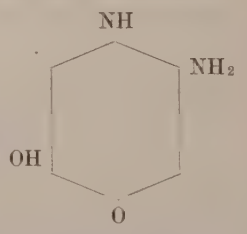
Nachdem ich nun das Paradiaminochinon und Hydrochinon dargestellt hatte, war es von Interesse, sie direkt mit dem Amidooxychinonimid zu vergleichen. Nach den schon publizierten Angaben stellte ich dasselbe dar, einmal ausgehend von Dioxychinondioxim, das andere Mal vom symetrischen Dinitroresorcin. Die aus diesen zwei Körpern dargestellten Amidooxychinonimide mussten, wie vorauszusehen war, identisch sein, jedoch ganz verschieden vom Paradiaminochinon.

Herr Dr. Kehrmann stellte mir das Ausgangsmaterial zur Verfügung: das Ammoniumsalz des Dioxychinons und symetrisches Dinitroresorcin.

Das fein gepulverte Ammoniumsalz wurde mit Wasser zu einem Brei angerührt, mit Salzsäure angesäuert und mit einer wässrigen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin versetzt (3 Mol. auf 1 Mol. Substanz). Nach längerem Stehen krystallisiert das Dioxim in weissen glänzenden Blättchen, welche abgesaugt und mit Zinnchlorür und Salzsäure reduziert werden. Aus der Reduktionslösung wird das Chlorhydrat in farblosen Nadeln mittelst konzentrierter Salzsäure gefällt. Aus seiner farblosen, wässerigen Lösung scheidet sich nach dem Versetzen mit etwas Ammoniak und bei starkem Schütteln ein Oxydationsprodukt als dunkelviolettes krystallinisches Pulver aus.

Das durch Zinnchlorür und Salzsaure erhaltene Reduktionsprodukt des symetrischen Dinitroresorcins wird auf gleiche Weise behandelt; aus seiner wässerigen Lösung scheidet sich auf Zusatz von etwas Ammoniak ein ähnliches dunkelviolettes Pulver durch Schütteln aus.

Beide Oxydationsprodukte besitzen im Aussehen sehr viel Ähnlichkeit mit dem Paradiaminochinon, unterscheiden sich aber von demselben scharf durch die in der folgenden kleinen Tabelle zusammengestellten Reaktionen; durch diese Reaktionen ist gezeigt, dass die aus Dioxychinondioxim und aus Dinitroresorcin dargestellten Oxydationsprodukte identisch sind.

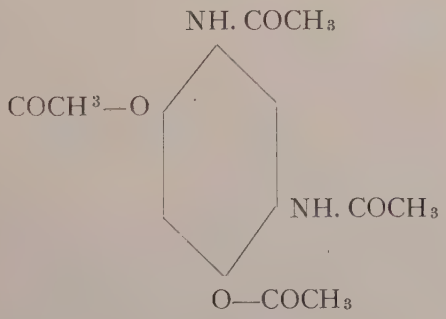
	Paradiaminochinon	Aminooxychinonimid aus Dioxychinondioxim und aus Dinitroresorcin
		
Farbe:	violett.	dunkelviolett.
Zersetzungspunkt:	325°—330°.	310°—315°.
In kalt. verd. Natronlauge:	unlöslich.	leicht löslich mit bräunlichroter Farbe.
Englische H_2SO_4 löst:	gelblich rot; wird beim Verdünnen mit Wasser hellviolett, beim Erhitzen zum Sieden fast momentan hellgelb.	intensiv rotviolett; wird beim Verdünnen mit Wasser fuchsinrot, welche Farbe auch beim Kochen bestehen bleibt.

Aus den Reduktionsprodukten des Dioxychinondioxims und des symetrischen Dinitroresorcins stellte ich noch die beiden Tetraacetylderivate dar.

I. Das Chlorhydrat des Diaminoresorcins, aus Dioxim dargestellt, kochte ich mit entwässertem Natriumacetat und überschüssigem Essigsäureanhydrid; auch hier entstanden zunächst schwerlösliche Zwischenprodukte, welche sich nur durch fortgesetztes Kochen mit einer genügenden Menge Essigsäureanhydrid in das Tetraacetylderivat umwandelten. Ist alles in Lösung gegangen, so wird die Reaktionsmasse mit Wasser verdünnt und es fällt der Tetraacetylkörper als weisser krystallinischer Niederschlag aus. Derselbe wird aus heissem Wasser umkrystallisiert, wobei farblose Nadeln ausgeschieden werden, welche scharf bei 180° schmelzen.

II. Das aus symetrischem Dinitroresorcin dargestellte Reduktionsprodukt wird in der vorstehend beschriebenen Art und Weise acetyliert. Man erhält das Tetraacetylderivat auch in farblosen Nadeln, die ebenfalls scharf bei 180° schmelzen und in jeder Beziehung mit dem soeben beschriebenen Körper identisch sind.

Diesen beiden Tetraacetylderivaten würde folgende gemeinsame Formel zukommen:



Die Stickstoffbestimmung dieses bei 110°—120° getrockneten Körpers gab ein Resultat, welches auf die Formel stimmte.

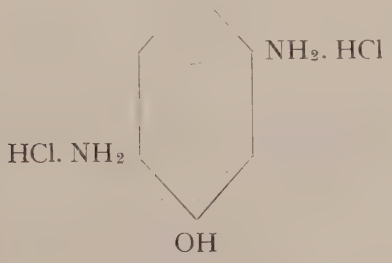
0,1220 gr Substanz gaben: 9 cm^3 N
bei 17° und 740 mm Druck.

Berechnet für $C_{14} H_{16} N_2 O_6$:	Gefunden:
N = 9,09%	9,47%

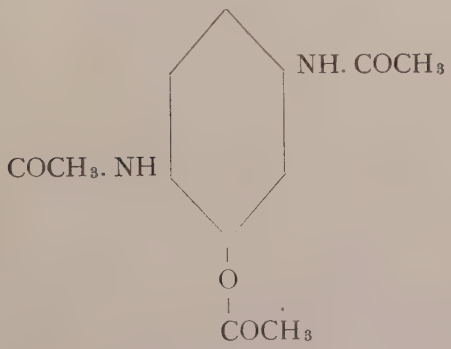
Zusammenfassung.

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Darstellung des Paradiaminochinons und Paradiaminohydrochinons, ausgehend von 2. -amino 5. nitrophenol. Es wurden dabei folgende Verbindungen dargestellt und analysiert:

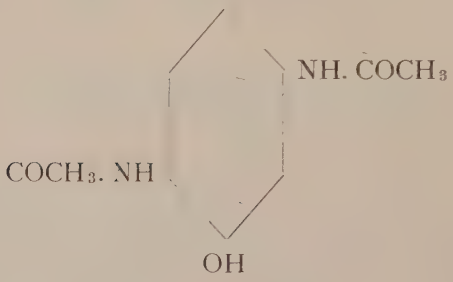
I. Oxyparaphenylendiamin-dichlorhydrat:



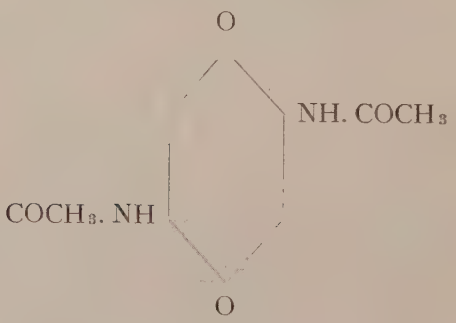
II. Das Triacetylderivat:



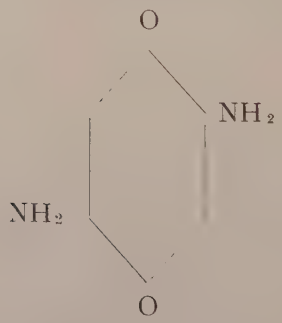
III. Das Diacetylderivat:



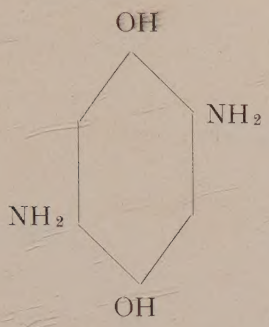
IV. Paradiacetaminochinon:



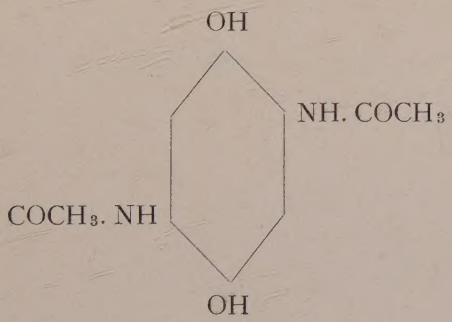
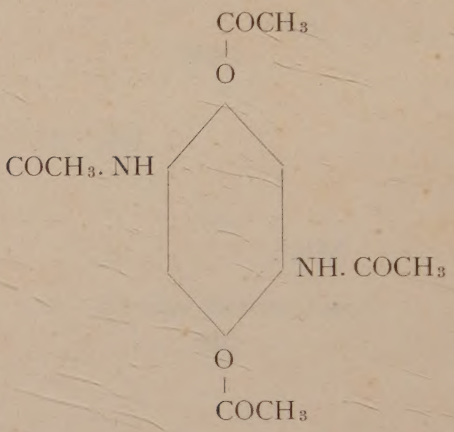
V. Paradiaminochinon:



VI. Paradiaminohydrochinon:



VII. Paradiacetaminohydrochinon:



VIII. Paratetracetyldiaminohydrochinon: